# Beiträge zur Kenntnis

des

# 1, 2, 4-Triamidonaphtalins

und

# seiner Abkömmlinge.

---

## INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

**Lew Wilensky**

aus Bobruisk.

---

BERLIN

C. VOGTS BUCHDRUCKEREI (E. EBERING).

Linkstrasse 16.

1894

Meinen teuren Eltern

zu ihrer silbernen Hochzeit

in innigster Liebe gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0053

# Einleitung.

Die Kenntnis der Diamine, ganz besonders die der Orthodiamine, ist durch eine grosse Anzahl in letzter Zeit erschienener neuer Arbeiten ganz ausserordentlich gefördert worden. Das hervorragende Interesse, welches gerade die Orthodiamine bei den Chemikern erweckt hatten, verdanken sie ausser ihrer hohen Reaktionsfähigkeit hauptsächlich ihrer Tendenz, in ringförmige Kondensationsprodukte überzugehen. Von allen Reaktionen, deren die Orthodiamine fähig sind, bietet aber keine soviel Interesse als die sogenannte Azinbildung, welche sich durch ihre Vielseitigkeit und ausserordentliche Wichtigkeit, sowohl in wissenschaftlicher Hinsicht, als auch in Bezug auf ihre technische Verwertbarkeit, hervorthut.

Einzelne Azine waren schon längst bekannt, aber bezüglich der Konstitution derselben und der mit ihnen nahe verwandten oder identischen Chinoxaline herrschten lange Zeit verschiedene, aber durchwegs unrichtige Ansichten. Genauere Auskunft über die Natur dieser Körper, sowie über ihre Beziehungen zu anderen, namentlich in technischer Hinsicht wichtigen Verbindungen, verdanken wir indess den erst im letzten Jahrzehnt ausgeführten Untersuchungen von Hinsberg, Merz, Nietzky, Witt und anderen.

So war das Naphtazin schon im Jahre 1845 von Laurent[1] entdeckt und mit dem Namen „Naphtase“ benannt worden. Denselben Körper erhielten alsdann Schchuzky, Doer[2] und Klobukowsky[3]. Die beiden letzteren hielten ihn fälschlich für Azonaphtalin $C_{20}H_{14}N_2$, welches thatsächlich aber erst später von Nietzky und Goll[4] dargestellt wurde. Erst in neuerer Zeit hat Witt[5] die Konstitution der Laurentschen „Naphtase“ und des Doerschen „Azonaphtalin“ richtig erkannt und demgemäss die Substanz mit dem Namen „Naphtazin“ bezeichnet.

Ebenso war Phenazin schon längst von Claus und Rasenak[6] dargestellt und als Azophenylen beschrieben worden. Erst durch die Untersuchungen von Merz und Ris[7] wurde jedoch die richtige Konstitution dieses Körpers festgestellt und durch synthetische Darstellung desselben nachgewiesen.

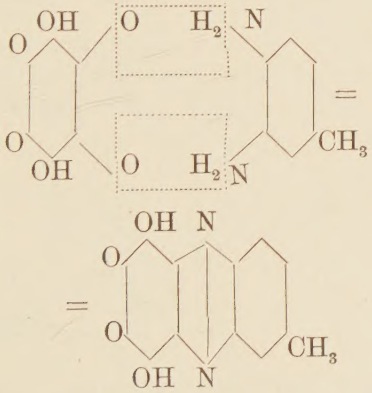
Die richtige Erkenntnis der Azinverbindungen hat in weiterer Folge zur Entdeckung neuer Körperklassen geführt, unter denen besonders die Azoniumbasen und Indone hervorzuheben sind, die sich als die Muttersubstanzen der ausserordentlich wichtigen Farbstoffklassen der Saffranine und Induline erwiesen haben, deren Konstitution früher rätselhaft geblieben war.

Während wir Hinsberg die Herstellung und Untersuchung von einfachen Azinen und Chinoxalinen verdanken, gelangte Witt auf unabhängigem Wege zu der Erkenntnis, dass diese Verbindungen chromogener Natur sind und bloss der Einführung von salzbildenden Gruppen bedürfen, um in Farbstoffe überzugehen. Diese Erkenntnis gewann Witt gelegentlich seiner Untersuchungen über die von ihm entdeckte Farbstoffklasse

---

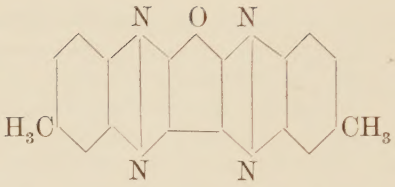
[1] A. 54,384.
[2] B. III, 291; B. X, 772.
[3] B. X, 573.
[4] B. XVIII, 298.
[5] B. 19,2795.
[6] B. VI, 723.
[7] B. XIX, 2206.

der Eurhodine, in denen er Amidoderivate der Azine erkannte. Er empfahl sodann die Amidoazine als Eurhodine und die ebenfalls von ihm entdeckten und erforschten Oxyazine als Eurhodole zu bezeichnen, welcher Vorschlag inzwischen allgemein angenommen worden ist. Mit der nunmehr gewonnenen wichtigen Erkenntnis stieg naturgemäss die Bedeutung der amidierten und hydroxylierten Orthodiamine, indem durch die Synthese der oben angedeuteten Farbstoffe neue Wege für die Verwertung derselben gegeben waren. Ausserdem gewann das Studium der Polyamine an theoretischem Interesse durch die geistreichen Arbeiten von Nietzky, welcher durch Anwendung der Azinreaktion den glänzenden Nachweis der Konstitution der von ihm nach neuen Methoden dargestellten und ihrer Natur nach erforschten Derivate des Kohlenoxydkaliums führte. Dieser Forscher erhielt nämlich[1] durch Kondensation der Rhodizonsäure mit Orthotoluylendiamin das Dioxychinontolazin nach der Gleichung:

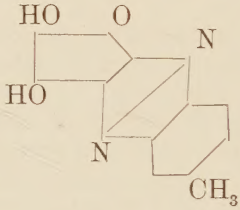



Aus der Leukonsäure und Toluylendiamin stellte er das Leukonditolazin:

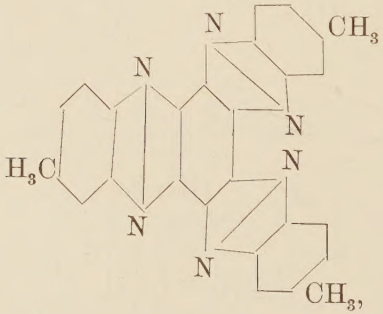
[1] B. 19,772; 20,322.



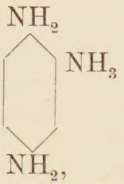

und dementsprechend aus der Krokonsäure das Krokontolazin dar:



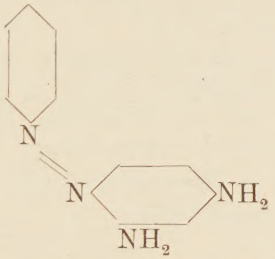

und erhielt das interessante Tritolazin:



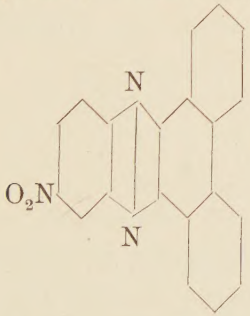

welches die vermutete Existenz des wasserfreien Trichinoyls mit Sicherheit nachgewiesen hat. — Unter den Polyaminen war das asymmetrische 1, 2, 4-Triamidobenzol:



welches von Witt[1] bereits als Spaltungsprodukt des von ihm entdeckten Chrysoidins:



erhalten worden war, von besonderer Bedeutung, weil es alle Bedingungen für die Eurhodinbildung in sich vereinigte, indem es sich mit Orthodiketonen ohne Weiteres kondensieren liess. In der That wurde auf diese Weise das Amidophenanthrophenazin, ein typisches Eurhodin, erhalten[2], welches später auch von Heim[3]



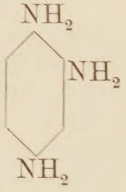
[1] B. X, 656.
[2] B. XIX, 444.
[3] B. XXI, 2306.

durch Reduktion des entsprechenden Nitrokörpers mittelst Schwefelammonium dargestellt wurde.

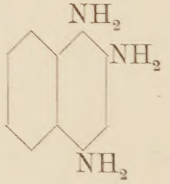
Es war nun von Interesse, diese Reaktion auch bei denjenigen Polyaminen der Naphtalinreihe zu studieren, welche zwei Amidogruppen in Orthostellung enthielten und dadurch voraussichtlich zur Eurhodinbildung befähigt sein mussten. Es konnte sogar in einzelnen Fällen auf Grund dieser Kondensationen eine Konstitutionsbestimmung für Polyamine unbekannter Stellung erhofft werden.

Da solche Untersuchungen in der Naphtalinreihe bisher nicht ausgeführt waren, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. O. N. Witt einschlägige Versuche unternommen.

Ich habe es zunächst versucht, das dem asymmetrischen Triamidobenzol

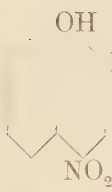



ähnlichste Naphtalinderivat, das Triamidonaphtalin

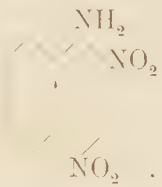



darzustellen, welches bezüglich der Stellung der in ihm enthaltenen Amidogruppen in naher Beziehung zu dem von Martius[1] entdeckten Dinitro-$\alpha$-naphtol

[1] Zeitschrift für Chemie 1868,80.



und den von Gries und Martius[1] aus demselben erhaltenen, von Graebe und Ludwig[2] näher untersuchten Reduktionsprodukten und somit in letzter Linie zum Oxy-naphtochinon in nahen Beziehungen steht. Dieses Triamidonaphtalin ist merkwürdiger Weise bis jetzt unbekannt geblieben, trotzdem man im 1,2,4-Dinitro-$\alpha$-naphtylamin[3]



über dessen Konstitution seine Ueberführung in das Martius'sche Dinitro-$\alpha$-naphtol keinen Zweifel mehr zuliess, das Ausgangsmaterial zur Herstellung desselben schon längst besass.

Bei den Versuchen zur Gewinnung grösserer Mengen von Ausgangsmaterial traten indessen so eigentümliche Schwierigkeiten auf, dass ich mich veranlasst sah, nicht nur die verschiedenen bekannten Methoden zur Darstellung des Dinitro-$\alpha$-naphtylamins vergleichend zu untersuchen, sondern auch die Zwischenprodukte dieser Prozesse in den Kreis meiner Arbeit zu ziehen. Hatte ich nun ursprünglich die Absicht,

[1] A. 134,376.
[2] A. 154,307.
[3] Liebermann A. 183, 274; Ebell, B. VIII, 564; Meldola, B. XIX, 2683; Witt B. XIX, 2032; Hübner, A. 208, 330.

bloss das Triamidonaphtalin zu gewinnen, so gab mir der obige Umstand Veranlassung, noch eine Reihe von Derivaten desselben herzustellen. Dieses Unternehmen hat sich um so fruchtbarer erwiesen, als einzelne dieser neu erhaltenen Verbindungen die charakteristischen Eigenschaften der Amidinbasen zeigten und somit einen weiteren willkommenen Beweis für die Konstitution des Triamidonaphtalins lieferten. Dieser Teil meiner Untersuchungen bildet eine Analogie zu den Beobachtungen von Nietzki[1], die er an den Derivaten des Tetramidobenzols (1 : 2 : 4 : 5) machte, sowie zu den Beobachtungen anderer Forscher[2], die sich mit der Untersuchung von Polyaminen der Benzolreihe beschäftigt haben. In voller Uebereinstimmung mit den bereits gemachten Wahrnehmungen haben auch meine Versuche die grosse Neigung derartiger Substanzen zur Erzeugung von Amidinbasen erwiesen.

[1] B. XX. 329.
[2] Hobrecker B. V, 123; Hübner A. 208,309.

## Darstellung des Ausgangsmaterials.

Das gesuchte Triamidonaphtalin (1 : 2 : 4) musste durch Reduktion des schon bekannten Dinitro-$\alpha$-naphtylamins[1] ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) entstehen. Die Beschaffung des Letzteren in grösseren Mengen war mit ziemlich grossen Schwierigkeiten verbunden. Die nachfolgenden Methoden sind für die Herstellung des Dinitro-$\alpha$-naphtylamins bekannt geworden:

1. Aus Dinitro-$\alpha$-naphtol.[2],
2. „ Acetnaphtalid,
3. „ Benzoyl-$\alpha$-naphtylamin.

1. Es wurden 10 bis 15 gr. Dinitro-$\alpha$-naphtol



im Druckrohr mit alkoholischem Ammoniak eingesperrt und während 3 Stunden auf 190°–200° (nicht über 200°!) erhitzt. Die Methode wäre sonst sehr gut, wenn sie nicht ziemlich oft zu sehr heftigen Ex-

[1] Liebermann und Hammerschlag A. 183, 274.
[2] Witt, B. 19,2032.

plosionen führte, deren Ursache nicht ermittelt werden konnte. Es musste deshalb darauf verzichtet werden, das Dinitrobenzoyl-α-naphtylamin nach dieser Methode herzustellen.

2. Kurz vor Inangriffnahme dieser Arbeit erschien im Journ. Chem. Soc. ein Bericht von R. Meldola und M. O. Forster, in dem die Verfasser die Einzelheiten ihres Verfahrens bei der Darstellung des Dinitronaphtylamins ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) angeben.

Sie gingen vom α-Acetnaphtalid aus, welches sie in Eisessig in üblicher Weise mit einem geringen Ueberschuss von Salpetersäure nitrierten. Die Operation liessen sie in zwei Phasen erfolgen. Bei Zusatz der Hälfte der berechneten Menge Salpetersäure zu der gut gekühlten essigsauren Lösung bildete sich das krystallinische Mononitroderivat, welches über Nacht stehen gelassen und dann auf dem Wasserbade bis zur Auflösung erwärmt wurde. Zu dieser Lösung gaben sie in der Wärme den Rest der Salpetersäure hinzu und erhielten so das Dinitroderivat, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Durch Auspressen der Mutterlauge, Waschen mit Wasser und Kochen mit Alkohol gewannen sie ein reines Produkt. Dieses hydrolysierten sie, indem sie es etwa eine Stunde mit einem Gemisch gleicher Volumina Schwefelsäure und Wasser (50 gr. Dinitroverbindung, 150 ccm. koncentrierter Schwefelsäure und 150 ccm. Wasser) auf dem Wasserbade erhitzten.

Was die oben angeführte Nitrierungsmethode betrifft, so hat sie sich bei meinen Versuchen als unbefriedigend gezeigt, und zwar wegen der schwankenden Erfolge und oft sehr geringen Ausbeuten. Eine interessante Beobachtung wurde bei dieser Gelegenheit gemacht, dass nämlich die Dinitroverbindungen einen stark sauren Charakter besitzen und sich in Kalilauge mit schöner orangeroter Farbe auflösen.

Bei genügender Koncentration der Lauge werden

rote Niederschläge erhalten, welche nicht, wie man meinen sollte und wie es Ebell[1] für die analoge Benzoylverbindung behauptet, durch Abspaltung der Amidogruppe entstandenes Dinitronaphtolkalium sind, sondern das wirkliche Salz des Dinitroacet- bezw. Dinitrobenz-Naphtalids.

Die oben citierte Verseifungsmethode hat sich in noch höherem Masse als unexakt erwiesen. Bei der sorgfältigsten Nacharbeitung gelang es nicht die Reaktion durchzuführen: der grösste Teil des sehr fein gepulverten Dinitroderivates blieb unverändert.

2. Eine von Liebermann[2] beschriebene Nitrierungsmethode des α-Acetnaphtalids konnte ebenfalls wegen der schmierigen Produkte und daher der schlechten Ausbeuten, die sie lieferte, nicht gebraucht werden, und ich sah mich genötigt auf die beiden Methoden zu verzichten.

3. Ich versuchte alsdann, vom Benzoyl-α-naphtylamin ausgehend, die Nitrierung nach der von Ebell[3] beschriebenen Methode vorzunehmen. Derselbe erhielt das Dinitrobenzoylnaphtylamin durch Eintragen von Benzoyl-α-Naphtylamin in ein Gemisch von einem Raumteil rauchender und drei Teilen gewöhnlicher Salpetersäure, bis es sich nicht mehr leicht auflöst. Die Lösung liess er dann $^3/_4$ Stunden lang stehen und verdünnte sie darauf mit dem 4—6 fachen Raummass kalten Wassers. Die ausgeschiedene gelbliche Verbindung wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert, bis ein konstanter Schmelzpunkt erreicht war.

Leider ergab aber auch diese Methode keine befriedigenden Resultate: man erhielt dabei immer dieselben geringen Ausbeuten. Nach mehreren Versuchen habe ich endlich einen Weg gefunden, die Nitrierung

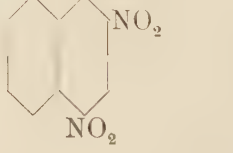
---

[1] A. 208,332.
[2] A. 183,273.
[3] A. 208,329.

des Benzoyl-α-Naphtylamins mit grosser Leichtigkeit auszuführen. Die Verseifung nahm ich nach der von Ebell beschriebenen[1] Methode vor. Zwar ist dieselbe recht umständlich und liefert keineswegs gute Ausbeuten, da aber keine bessere gefunden werden konnte, musste ich mich dieser bedienen.

Käufliches α-Naphtylamin wurde in einer Sodalösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade geschmolzen und in die geschmolzene Lösung unter stetem Umrühren Benzoylchlorid eingetragen. Das leicht gebildete Benzoylderivat wurde mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Die so erhaltenen weissen Nadeln zeigten den richtigen Schmelzpunkt 161°—162°.

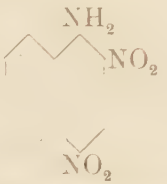
Nun wurde das Benzoyl-α-naphtylamin folgendermassen nitriert. Auf je 1 Teil Benzoylderivat wurden 12 Raumteile Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 verwendet. Die entsprechende Menge Salpetersäure wurde bis zum Sieden erhitzt und in die heisse Flüssigkeit in kleinen Portionen, aber rasch, das Benzoylderivat eingetragen. Es findet eine sehr heftige Reaktion statt, und es empfiehlt sich daher, dieselbe in hohen Glasgefässen auszuführen. Das Dinitroprodukt fällt sofort in schönen hellgelben Nadeln aus. Man saugt ab und wäscht mit Essigsäure (um etwa gebildetes Mononitroderivat zu entfernen) und am Ende mit etwas Alkohol und Aether aus. Der Körper ist alsdann sehr rein und schmilzt bei 258°, während Ebell für denselben Körper den Schmelzpunkt 252° angiebt. Die Ausbeute beträgt auf 100 gr. Benzoylderivat fast 100 gr. Dinitroverbindung




[1] Daselbst.

Die Abspaltung des Benzoylrestes wurde durch Erhitzen im Druckrohr während $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 150° mittelst alkoholischen Ammoniaks herbeigeführt. Die Ausbeute war besser als bei anderen von mir versuchten Spaltungsmethoden, blieb aber immer erheblich hinter der Theorie zurück.

Das Dinitro-α-Naphtylamin:



wurde aus Alkohol umkrystallisiert und hatte den Schmelzpunkt 238° C.

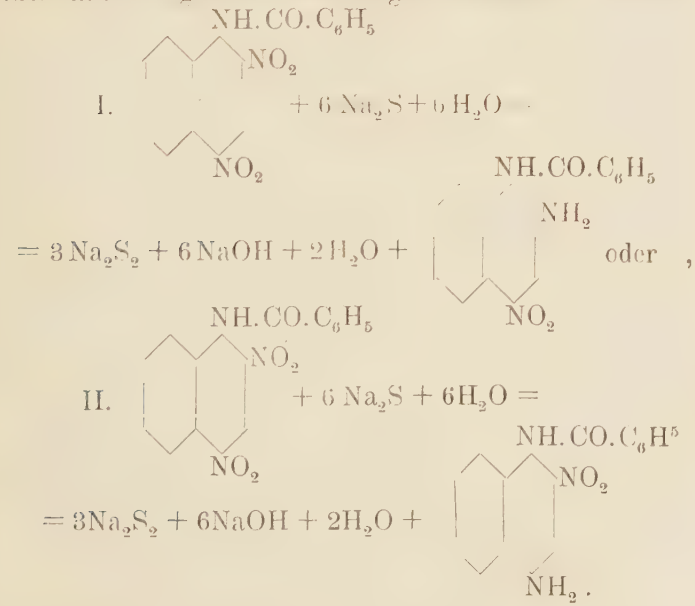
## I.

Es wurde beabsichtigt durch irgend ein passendes Mittel eine partielle Reduktion des Benzoyl-Dinitro-naphtylamins auszuführen. Nachdem Schwefelammonium wenig befriedigende Resultate geliefert hatte, wurde im Schwefelnatrium ein geeignetes Reagens gefunden, welches indessen nur dann greifbare Resultate liefert, wenn es im Ueberschuss angewendet wird. Es wurden 60 gr. Schwefelnatrium in 100 ccm. kochenden Wassers gelöst und in die heisse Lösung 7 gr. Dinitrobenzoyl-naphtylamin vorsichtig in kleinen Mengen eingetragen. Es fand eine heftige Reaktion statt: das Dinitroderivat löste sich rasch auf, und nach kurzer Zeit, namentlich beim Erwärmen auf dem Wasserbade, schied sich aus der rot gewordenen Lösung ein krystallinischer Niederschlag aus. Es soll hierbei bemerkt werden, dass die Lösung nur ganz kurze Zeit erwärmt werden darf, sonst tritt sehr bald eine Verharzung des gebildeten Produktes ein. Die rote Flüssigkeit wurde abfiltriert, der Niederschlag mit viel heissem Wasser und darauf mit etwas kaltem Alkohol gewaschen, bis derselbe hellgelb erschien. Der so erhaltene Körper ist leicht löslich in Aether, Toluol und Xylol und je reiner, desto schwerer löslich in Alkohol. Die Ausbeute war ziemlich gering und betrug auf 7 gr. Dinitroderivat 1,4 gr. Reduktionsprodukt. Nach mehrmaligem

Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol und endlich aus Phenol, in welchem der Körper sehr leicht löslich ist und daher durch Zusatz von siedendem Alkohol abgeschieden werden musste, wurden grauweisse, wollige Nadeln erhalten, welche bei 245°–246° schmolzen. Der Körper lässt sich leicht diazotieren und liefert schöne Azofarbstoffe.

So entsteht durch Kombination mit β-Naphtol in alkalischer Lösung ein prächtig kirschroter Farbstoff, mit α-Naphtylamin eine schöne violette Lösung, aus der sich bald kleine rotbraune Nädelchen ausscheiden; durch Paarung mit α-Naphtol α-Sulfosäure entsteht eine orangegefärbte alkalische Lösung, mit β-Naphtoldisulfosäure-R ein roter Farbstoff etc.

Diazoverbindungen wirken dagegen auf die Base nicht ein. Nach gewünschtem Verlauf der Reaktion müsste der neu entstandene Körper eines von den zwei isomeren Nitroamidobenzoylnaphtylaminen sein, welche hier nach folgenden Gleichungen entstehen konnten:



Nun zeigte aber die Analyse eines sorgfältig gereinigten Präparates, dass hier durchaus kein Nitrokörper vorliegt, die erhaltenen Zahlen stimmten vielmehr mit den für das Produkt der vollständigen Reduktion, d. i. für das Diamidobenzoylnaphtylamin berechneten Zahlen überein:

0,2078 gr. Substanz gaben 0,5635 gr. $CO_2$ und 0,107 „ $H_2O$

0,1936 „ „ „ 25,4ccm. N bei 17° C. und 762 mm. Druck.

Für $C_{10}H_5(NH.CO.C_6H_5)(NH_2)_2 = C_{17}H_{15}N_3O$

| berechnet: | | gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C = | 73,65 pCt. | 73,4 | pCt. |
| H = | 5.41 „ | 5,73 | „ |
| N = | 15,16 „ | 15,32 | „ |
| O = | 5,78 „ | — | |
| | 100,00 | | |

Das Diamidobenzoyl-α-naphtylamin von derselben hier in Betracht kommenden Formel ist bereits im Jahre 1881, A. 208,331 von Ebell beschrieben worden. Letzterer ging von dem gleichen Dinitro-α-naphtylamin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) aus; er behandelte dieses in bekannter Weise mit Zinn und Salzsäure. „Die „schwerlösliche Verbindung löste sich beim Amidieren „auf und aus der erkaltenden Lösung schieden sich „farblose Nadeln des Zinndoppelsalzes ab. Mit „Schwefelwasserstoff wurde das Zinn entfernt und die „Lauge, die das salzsaure Salz der Diamidoverbindung „enthielt, eingedampft. Aus der Lösung des salzsauren „Salzes fällt Soda die Base als weissen Niederschlag, „der sich an der Luft leicht unter Blaufärbung „oxydiert."

Er analysierte das schwefelsaure und salzsaure Salz dieser Base, die er durch Lösen derselben, wenn sie frisch gefällt ist, in verdünnter Schwefel- resp. Salzsäure dargestellt hatte, und stellte den Analysen gemäss ihre Formeln folgendermassen auf:

1. $C_{10}H_5(NH.CO.C_6H_5)(NH_3)_2O_2SO_2$,
2. $C_{10}H_5(NH.CO.C_6H_5)(NH_2)NH_3Cl$.

Am Schluss bemerkt er: „Bisher wurde nicht „festgestellt, ob es (seine Base) bei Erhitzung in eine „amidierte Anhydrobase übergeht.“

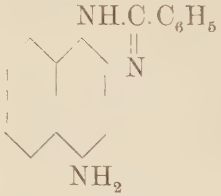
Diese Eigenschaften des Ebellschen Diamidobenzoylnaphtylamins entsprechen durchaus nicht denjenigen des von uns beschriebenen Körpers. Während letzterer beständig ist und erst bei hoher Temperatur (245°—246°) unzersetzt schmilzt, zersetzt sich die Ebellsche Base bald nach dem Entstehen. — Es lag nun nahe, die Lösung der hier entstandenen Frage durch Darstellung des betreffenden Körpers nach den Angaben von Ebell und durch den Vergleich desselben mit dem meinigen herbeizuführen.

## Reduktion des Dinitrobenzoylnaphtylamins mittelst Zinnchlorür und Salzsäure.

Es wurden 5 gr. Dinitroverbindung mit 35 gr. Zinnchlorür fein zusammengerieben und in ein Gemisch von 75 ccm. rauchender Salzsäure und 75 ccm. Alkohol eingetragen. (Alkohol musste wegen der grossen Schwerlöslichkeit des Dinitroderivates verwendet werden. Die Reaktion ging schon in der Kälte vor sich und bei kurzem Erwärmen heftig und rasch zu Ende, indem eine fast wasserhelle Lösung entstand. Letztere wurde von den etwa zurückgebliebenen ungelösten Körnchen des Reaktionsgemenges abfiltriert, und alsbald schied sich ein farbloser Krystallbrei des salzsauren Salzes ab. Bisher stimmt noch Alles mit den Ebellschen Angaben überein, es wurde aber sofort an dem neu dargestellten Salze eine Eigenschaft bemerkt, die unmöglich unbeachtet bleiben konnte. Versucht man nämlich diesen farblosen Brei mit verdünnter Salzsäure oder Wasser zu waschen, so färbt sich derselbe sogleich an der befeuchteten Stelle gelb, und, umgekehrt, übergiesst man die gelb gewordene Stelle

mit rauchender Salzsäure, so entfärbt sich das Salz wieder.

Dem harmlosen Wasser konnte man kaum eine sehr angreifende Wirkung zumuten: höchstens konnte es hier eine Salzsäureabspaltung hervorgerufen haben, die durch Zusatz von rauchender Salzsäure wieder wettgemacht wurde. Vermutlich waren es zwei Salze einer und derselben Base mit mehr oder weniger gesättigter Basicität. Aus der wässerigen Lösung derselben fällte Soda die Base als weissen Niederschlag, der sich sehr leicht an der Luft unter Grün- und Blaufärbung oxydiert. Man sieht, dass die eben beschriebenen Produkte der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure weder mit dem Ebellschen, noch mit meinem Diamidobenzoylnaphtylamin identisch sind. Offenbar waren es Salze einer neuen Base, und in Anbetracht der ausserordentlichen Leichtigkeit, mit der solche Körper, wie Dinitro-$\alpha$-naphtylamin (in Bezug auf die Orthostellung einer Nitrogruppe zu einer acidificierten Amidogruppe) durch saure Reduktionsmittel in Amidine übergehen, konnte man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass eine solche Reaktion hier stattgefunden hat und dass hier Salze eines unbeständigen Amidins vorliegen, dessen Formel:




ist.

Mit dieser Annahme konnte man nun an die endgiltige Lösung der noch immer nicht vollständig entschiedenen Frage, ob das Produkt der Reduktion mit Schwefelnatrium wirklich, entsprechend der Analyse, das Diamidobenzoylnaphtylamin ist, herantreten. Wenn das der Fall war, so musste diese Base durch

Behandlung mit Säure ein Amidin geben, welches die Formel

hat und somit identisch ist mit dem Produkte der Reduktion mittelst Zinnchlorür und Salzsäure, für welches wir dieselbe Formel aufstellten.

Zu diesem Zweck wurde das grauweisse Produkt der Reduktion mittelst Schwefelnatrium mit verdünnter etwa 4% -iger Salzsäure behandelt. Es löste sich in der Kälte auf. Die Lösung wurde von etwaigen Verunreinigungen abfiltriert und kurze Zeit gekocht. Die fast wasserhelle Lösung erschien nach dem Kochen hellgelb. Nach dem Erkalten schieden sich schöne, gelbe, seidenglänzende, lange Nadeln eines neuen Körpers ab, der unzweifelhaft identisch mit dem gelben Produkt der Reduktion mit Zinnchlorür war.

Uebergoss man den gelben Körper mit rauchender Salzsäure, so trat sofort die Entfärbung desselben ein. Darauf beruhte die Darstellung des auch hier, wie dort, auftretenden farblosen Salzes. Zu der nach dem Kochen hellgelb gewordenen Lösung wurde rauchende Salzsäure reichlich hinzugesetzt. Alsdann begann eine Ausscheidung von kleinen farblosen Nädelchen des bekannten Salzes.

Der gelbe Körper ist ziemlich beständig und kann auf 100°, ohne Veränderung zu erleiden, getrocknet werden. Dagegen ist die farblose Verbindung sehr unbeständig und geht schon an der feuchten Luft und auch beim Trocknen in das gelbe Salz über. Das gelbe Salz ist löslich in heissem Wasser, das farblose löst sich in mässig verdünnter Salzsäure. Aus den Lösungen der beiden fällt Soda die Base, als weissen

Niederschlag, der sich an der Luft bald unter Blau- oder Grünfärbung oxydiert. Es sei hier bemerkt, dass nur bei der vollkommensten Reinheit der ursprünglichen Base die neuen Salze rein zu bekommen sind, im andren Falle erhält man beim Erkalten der hellgelben Lösung keine Krystalle mehr, sondern gallertartige Niederschläge. Jedoch kann man im Notfalle das Gelatinieren der Flüssigkeit durch Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure vermeiden.

Die Identität der Produkte der Reduktion mit Zinnchlorür und der durch Behandlung meiner Base mit Salzsäure entstandenen Verbindungen konnte nicht mehr angezweifelt werden. Die Analysen bestätigten die erwartete Zusammensetzung der beiden neuen Salze.

### I. Analyse des gelben Körpers.

Die Verbrennung des einige Mal aus Wasser umkrystallisierten, im luftleeren Exsiccator getrockneten Präparates ergab folgende Resultate:

0,1985 gr. Substanz gaben 0.49875 gr. $CO_2$ und 0,0885 gr. $H_2O$

0,212 „ „ „ 26,1 ccm. N bei 18,5°C und 763 mm. Druck.

0,1573 „ „ „ 0,07508 gr. AgCl.

Für $C_{17}H_{14}N_3Cl$

| berechnet: | | gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C = | 69,04 pCt. | | 68,52 pCt. |
| H = | 4,74 „ | | 4.95 „ |
| N = | 14,21 „ | | 14,3 „ |
| Cl = | 12.01 „ | | 11,82 „ |
| | 100,00 | | 99,59 |

### II. Analyse des farblosen Körpers.

Die Verbrennung eines sorgfältig gereinigten, im Exsiccator getrockneten, vor Licht geschützten Präparates ergab folgende Resultate:

0,21 gr. Substanz gaben 0,451 gr. $CO_2$ und 0,0982 „ $H_2O$

0,23975 „ „ „ 0,19733 „ AgCl.

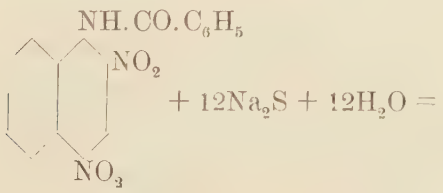
Für $C_{17}H_{15}N_3Cl_2 + H_2O$

| berechnet: | gefunden: |
|---|---|
| C = 58,3 pCt. | 58,5 pCt. |
| H = 4,85 „ | 5,1 „ |
| Cl = 20,3 „ | 20,4 „ |

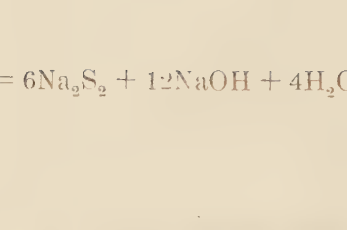
Der Körper krystallisierte mit einem Molekül Wasser.

## Konstitution.

Nunmehr konnte über die Konstitution der in Frage stehenden Verbindungen kein Zweifel obwalten. Sowohl die Identität der durch vollständige Reduktion mittelst Zinnchlorür erhaltenen Produkte mit den aus dem Produkte der Reduktion mittelst Schwefelnatrium durch Behandlung mit kochender Salzsäure erhaltenen Verbindungen, wie auch die analytischen Belege setzen es ausser Zweifel, dass diese Körper Salze eines Amidins sind, welches durch Anhydrisierung des Diamidobenzoyl-α-naphtylamins entstanden ist. Offenbar hat die Behandlung des Dinitrobenzoylnaphtylamins mit Schwefelnatrium die Reduktion der beiden Nitrogruppen herbeigeführt, wozu durch die grosse Menge des zur Reduktion verwendeten Schwefelnatriums Veranlassung genug gegeben war. Die Reaktion ist also in folgender Weise verlaufen:




$$+ 12Na_2S + 12H_2O =$$




Diamidobenzoyl-α-naphtylamin.

Nur die alkalische Reduktion mit Schwefelnatrium gab die Möglichkeit, die freie Base, das Diamidobenzoylnaphtylamin (Benzoyltriamidonaphtalin) zu erhalten. Bei der Reduktion in sauren Mitteln in der Wärme ist dagegen diese Base unfassbar, denn schon beim Entstehen geht sie in das Amidin über.

Dasselbe Amidin wird natürlich gebildet, wenn, wie ich es beschrieben habe, die Lösung des salzsauren Diamidobenzoylnaphtylamins erwärmt wird.

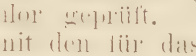
Das von Ebell erhaltene Produkt dürfte wohl auch nur das salzsaure Salz der Amidinbase gewesen sein.

### Salzsaures Diamidobenzoyl-α-naphtylamin.

Es wurde vorhin bei der Darstellung des Amidins aus Diamidobenzoylnaphtylamin erwähnt, dass letzteres leicht löslich ist in kalter, verdünnter Salzsäure. Diese Eigenschaft gab eine ausgezeichnete Reinigungsmethode für die Base. Es bleiben namentlich beim Auflösen etwaige Verunreinigungen ungelöst zurück, und aus dem kalten, klaren Filtrate fällt Ammoniak in hellen Nadeln einen Körper aus, dessen Schmelzpunkt (246 °) die Identität mit der in Betracht kommenden Base unzweifelhaft beweist. Es lag nun der Gedanke nahe, ob es nicht möglich wäre, durch rasche Arbeit in der Kälte das salzsaure Salz der Base zu gewinnen.

Es wurde daher die Base in kalter, vierprozentiger Salzsäure gelöst, abfiltriert und zum Filtrat unter Ab-

kühlung rauchende Salzsäure hinzugesetzt. Alsbald begann eine Ausscheidung von kleinen weissen Nädelchen. Nach nochmaliger Krystallisation aus Wasser und Zusatz von rauchender Salzsäure wurden die erhaltenen Krystalle im luftleeren Exsiccator getrocknet und auf ihren Gehalt an Chlor geprüft. Die Ergebnisse der Analyse stimmten mit den für das zweifachsalzsaure Diamidobenzoylnaphtylamin



übercin.

Analyse.

0,1095 gr. Substanz gaben 0.08908 gr. AgCl.

| Für $C_{17}H_{17}N_3OCl$ berechnet: | gefunden: |
|---|---|
| Cl = 20,28 pCt. | 20,16 pCt. |

Lässt man die kalte verdünnte salzsaure Lösung des Diamidobenzoylnaphtylamins längere Zeit stehen, so beginnt die Anhydrisierung der Base. Es färbt sich die Lösung gelb und nach einiger Zeit scheidet sich neben weissen Nädelchen des salzsauren Diamidobenzoylnaphtylamins das gelbe salzsaure Amidonaphtylenbenzenylamidin aus.

Diese Versuche bestätigen vollauf die Richtigkeit der oben gezogenen Schlussfolgerungen.

## Benzoylierung des Diamidobenzoylnaphtylamins.

Das Benzoyltriamidonaphtalin lässt sich weiter benzoylieren. Es wurde 1 gr. Diamidoverbindung in sehr verdünnter Kalilauge suspendiert und Benzoylchlorid in geringem Ueberschuss eingetragen. Die Reaktion geht schon in der Kälte vor sich. Das

ölartige Produkt derselben wird durch Kochen mit Wasser krystallinisch. Der neue Körper ist unlöslich in Toluol, Xylol, Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, so dass er aus Phenol durch Zusatz von heissem Alkohol umkrystallisiert werden musste. So wurden kleine weisse Nädelchen erhalten, die sich bei 286° C zersetzten. Die Verbindung ist weder in verdünnten, noch in konzentrierten Mineralsäuren, mit Ausnahme von konzentrierter Schwefelsäure löslich. Ein Versuch, durch Diazotieren des Körpers und nachheriges Kombinieren mit α-Naphtol eine Azoverbindung darzustellen, hat zu negativen Resultaten geführt. Die Analyse ergab Zahlen, die für den Eintritt einer Benzoylgruppe in eine der zwei freien Amidogruppen sprachen.

Analyse:

0,2114 gr. Substanz gaben 20,4 ccm. N bei 18,5° C und 766 mm. Druck.

Für $C_{10}H_5(NH.CO.C_6H_5)_2NH_2 = C_{24}H_{19}N_3O_2$

| berechnet: | gefunden: |
|---|---|
| N = 11,02 pCt. | 11,25 pCt. |

Die Unfähigkeit der eben beschriebenen Verbindung, Salze zu bilden, ihre Unfähigkeit Azoverbindungen zu geben, legen die Frage nahe, ob nicht etwa bei der Behandlung des Diamidobenzoylnaphtylamins mit Benzoylchlorid neben der Benzoylierung auch noch eine Wasserabspaltung verliefe, in welchem Falle das Produkt der Reaktion ein Benzoylamidoamidin hätte sein müssen. Ein besonderer Versuch hat aber gezeigt, dass durch Behandlung der oben beschriebenen Amidinbase mit Benzoylchlorid ein bei 186° schmelzender Körper entsteht, der von dem aus dem Diamidobenzoylnaphtylamin erhaltenen verschieden zu sein scheint. Eine eingehende Untersuchung dieses Körpers habe ich indessen nicht unternommen.

### Triamidonaphtalin (1 : 2 : 4).

Dieser Körper musste bei der Reduktion von Dinitro-$\alpha$-naphtylamin entstehen:

Zu seiner Darstellung wurden je 1 Teil Dinitroverbindung mit 8 Teilen Zinnchlorür fein zusammengerieben und in je 35 ccm. mässig konzentrierter Salzsäure eingetragen. Die Reaktion ging schon bei 80° von statten und wurde dieselbe am zweckmässigsten so ausgeführt, dass man zunächst die nötige Menge Salzsäure auf dem Wasserbade bis auf 80° erwärmte und alsdann das Gemenge unter fortwährendem Schütteln des Reaktionsgefässes eintrug. Am Ende der Reaktion erhielt man eine hellgelbe Lösung. Diese wurde abfiltriert und in kurzer Zeit krystallisierten aus dem nun ganz klaren Filtrate ziemlich grosse hellbraune Nadeln. Man filtrierte ab und wusch die Krystalle mit verdünnter Salzsäure gut aus.

Aus der Mutterlauge krystallisierte bei längerem Stehen ein Gemisch von farblosen und rotbraunen Nadeln, die sich aber nicht von einander trennen liessen, so dass auf die Untersuchung derselben verzichtet werden musste. Das hellbraune Salz ist äusserst leicht löslich in Wasser. Seine Unlöslichkeit in konzentrierter Salzsäure wurde dazu benutzt, den Körper durch Auflösen in wenig Wasser und Zusatz von konzentrierter Salzsäure umzukrystallisieren. An feuchter Luft oxydiert er sich allmählich unter starker Braunfärbung. Aus seiner wässerigen Lösung fällt Soda einen weissen Niederschlag, der sehr unbeständig ist und sich sofort unter Braunfärbung und schliesslicher Verharzung zersetzt.

Das neue Salz wurde im luftleeren Exsiccator bis zum konstanten Gewicht getrocknet und alsdann analysiert. Zunächst wurde die ganz unerwartete Beobachtung gemacht, dass der Körper Asche hinterliess. Die Entstehung eines hellgelben Niederschlages beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung der neuen Verbindung zeigte, dass hier unzweifelhaft statt des erwarteten salzsauren Salzes des Triamidonaphtalins ein Zinnchloriddoppelsalz desselben vorlag. Den Ergebnissen der Analyse gemäss hatte der Körper die Formel:

$$\begin{array}{lll} & NH_2.HCl & \\ & NH_2.HCl & \\ 4 & & + 3SnCl_4 \\ & NH_2.HCl & \end{array}$$

Das Zinn wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt, der hellgelbe Niederschlag von Zinnsulfid an der Luft geglüht und als Zinnoxyd $SnO_2$ gewogen. Die Bestimmung von Chlor wurde nach Carius ausgeführt.

Da solche Zinndoppelsalze meistenteils Krystallwasser enthalten, so wurde eine Bestimmung desselben ausgeführt. Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Substanz wurde speziell zu diesem Zweck ein Apparat gebaut, der aus folgenden Teilen zusammengesetzt war:

1. einem gewöhnlichen Trockenkasten mit zwei einander gegenüberliegenden seitlichen Tubulaturen,

2. einem offenen Verbrennungsrohr, welches durch den Kasten hindurchgelegt wurde. In die trockene Röhre wurde ein Porzellanschiffchen mit einer abgewogenen Menge Substanz eingeschoben. Das Rohr wurde mit einem Kohlensäureentwickelungsapparat verbunden; die entwickelte, durch Schwefelsäure getrocknete Kohlensäure durchstrich den Apparat. Unmittelbar an die vordere Oeffnung der Röhre schloss sich ein gewogenes U-Rohr, welches mit in Schwefelsäure

getränkten Bimsteinstücken gefüllt war. (Chlorcalcium konnte hier nicht angewendet werden, da eine Salzsäureabspaltung beim Erwärmen nicht unmöglich erschien.) Mit dieser Röhre war noch endlich eine Waschflasche verbunden, die eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silber enthielt. Durch diese sollte eine etwa stattfindende Salzsäureabspaltung angezeigt werden.

Nachdem durch Durchleiten von getrockneter Kohlensäure alle Luft aus dem Apparate verdrängt war, erwärmte ich vorsichtig das Luftbad bis auf 130° während einer Stunde. Die Silberlösung trübte sich bald, und es entstand der bekannte Niederschlag von Chlorsilber.

Das U-Rohr hat im Gewicht nicht zugenommen und der Versuch hat gezeigt, dass das vorliegende Doppelsalz ohne Wasser krystallisiert.

Analyse:

0,3835 gr. Subst. gaben 0,09325 gr. $SnO_2$
0,18975 „ „ „ 0,34058 „ AgCl (nach Carius bestimmt).
0,2196 „ „ „ 0,2119 gr. $CO_2$ u. 0,0661 gr. $H_2O$
0,2062 „ „ „ 15 ccm. N bei 18° C und 761 mm. Druck.

Für $4C_{10}H_{14}N_3Cl_3 + 3SnCl_4$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| C = | 25,13 pCt. | 26,32 pCt. |
| H = | 2,93 „ | 3,35 „ |
| N = | 8,8 „ | 8,5 „ |
| Cl | 44,61 „ | 44,87 „ |
| Sn = | 18,53 „ | 19,12 „ |
| | 100,00 | 102,16 |

Die etwas zu viel von der Theorie abweichenden Zahlen sind wohl durch die grosse Unbeständigkeit der Substanz verursacht.

Mit diesem Triamidonaphtalin wurden nun verschiedene Versuche zur Gewinnung von amidierten und hydroxylierten Azinen angestellt. Wie diese Versuche ausgefallen sind, werden die im Folgenden wiederzugebenden Thatsachen zeigen.

Bevor ich jedoch zur Beschreibung dieses Theiles meiner Arbeit übergehe, gestatte ich mir erst die Entdeckung der Eurhodine und die Aufstellung ihrer Konstitutionsformel möglichst kurz zu skizzieren.

## II.

Die Eurhodine wurden im Jahre 1886 von O. N. Witt entdeckt. Sein erstes „Eurhodin" erhielt Witt[1] beim Erwärmen von Orthoamidoazotoluol mit salzsaurem α-Naphtylamin. Der neue Körper war sehr schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln. Seine ätherischen und alkoholischen Lösungen zeigten eine schöne grüne Fluorescenz; ganz besonders fiel sein Verhalten zu koncentrierter Schwefelsäure auf. „Der Körper löste sich in derselben mit reinroter Farbe auf, bei langsamem Wasserzusatz schlug die Färbung in Schwarz, dann in ein glänzendes Grün um, um schliesslich, bei starker Verdünnung, bleibend rot zu werden." Ferner war noch seine Sublimationsfähigkeit als charakteristische Eigenschaft zu bezeichnen.

Dieselbe Reaktion trat bei allen Amidoazoverbindungen ein, welche eine Amidogruppe in der Orthostellung zur Azogruppe enthielten, im Gegensatz zur Indulinbildung aus Paraamidoazoverbindungen.

Bei weiterem Studium dieser Körper fand Witt in den Mutterlaugen der Eurhodinbereitung Paratoluidin, welches darauf schliessen liess, dass bei der Reaktion eine Spaltung des Amidoazotoluols in Orthotoluylendiamin und Paratoluidin stattfindet, welch letzteres an der Reaktion nicht teilnimmt. Er führte nun die Eurhodinbildung auf gegenseitige Einwirkung von nascierendem o-Toluylendiamin und α-Naphtylamin unter dem

[1] B. 18,1119; 19,441.

Einfluss des wasserstoffabsorbierenden Zerfalls der Azogruppe zurück.

Ferner zeigte ein Diazotierungsversuch, dass der neue Körper eine freie Amidogruppe enthielt. In Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Analyse hatte dieser Körper die Bruttoformel $C_{17}H_{13}N_3$, die aus dem Zusammentritt von Orthotoluylendiamin und α-Naphtylamin unter Verlust von 6 Wasserstoffatomen entstanden sein mochte.

Durch Behandlung der Verbindung mit Säure im Druckrohr erhielt Witt einen neuen Körper, der sich sowohl in Säuren, wie in Natronlauge löste. Die neue Base war also zugleich ein Phenol und wurde daher mit dem entsprechenden Namen „Eurhodol" bezeichnet. Die Analyse zeigte, dass dieser Körper in der That aus dem Eurhodin durch Ersetzung der Amido- durch die Hydroxylgruppe entstanden ist. Das Eurhodol war, wie das Eurhodin, in allen Lösungsmitteln schwer löslich; seine ätherische Lösung zeigte keine Fluorescenz. Der Körper färbte die tierische Faser orange.

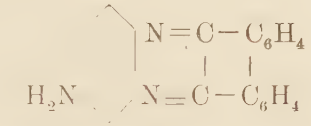
Durch Einwirkung von Amylnitrit gelang es Witt eine neue Verbindung zu erhalten, die dem von Hinsberg aus β-Naphtochinon und Orthotoluylendiamin dargestellten Naphtyltoluchinoxalin sehr ähnlich war. (Später erwies sich der Körper als Amyläther des Eurhodols.)

Und in der That, wenn man in der Formel des Eurhodins die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt, gelangt man zu der Formel des genannten Chinoxalins: $C_{17}H_{13}N_3—NH=C_{17}H_{12}N_2$.

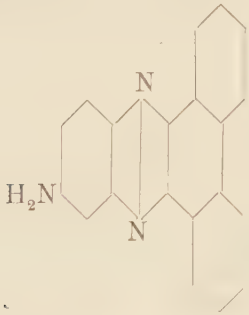
Dadurch gelangte nun Witt zu der Vermutung, dass sein „Eurhodin" ein Amidochinoxalin, richtiger ein Amidoazin sei. Zum Beweise stellte er synthetisch aus Triamidobenzol ($NH_2 : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$) und Phenanthrenchinon ein Azin dar, welches eine freie Amidogruppe enthielt und sich als ein Eurhodin zeigte.

Dieselbe Reaktion trat auch bei der Einwirkung von Triamidobenzol auf β-Naphtochinon, Benzil, Isatin, auf Diketone der Fettreihe, auf Polyketone ein.

So gelangte Witt mit Sicherheit zur Konstitutionsformel der Eurhodine. Dem aus Triamidobenzol und Phenanthrenchinon dargestellten „Eurhodin" kam unzweifelhaft die Formel



oder richtiger, entsprechend dem Acridincharakter dieser Verbindungen, die Formel



zu.

### Einwirkung von Diketonen auf das α-Triamidonaphtalin.

Die erwartete Analogie der Azinbildung aus Triamidonaphtalin mit der Entstehung der Eurhodine aus 1 : 2 : 4 Triamidobenzol hat sich bald bestätigt.

Es zeigte sich bei mehreren Versuchen, dass durch Kondensation von Triamidonaphtalin mit irgend einem Diketon Verbindungen entstehen, die den ausgesprochenen Eurhodincharakter besitzen. Es wurden durch Erwärmen des Triamins mit Phenanthrenchinon in

einer Lösung von Natriumbisulfit, durch Zusammenbringen mit β-Naphtochinon, mit Dioxyweinsäure und anderen Diketonen Eurhodine erhalten, die aber, wegen ihrer Neigung zu verschmieren, nur qualitativ verfolgt wurden.

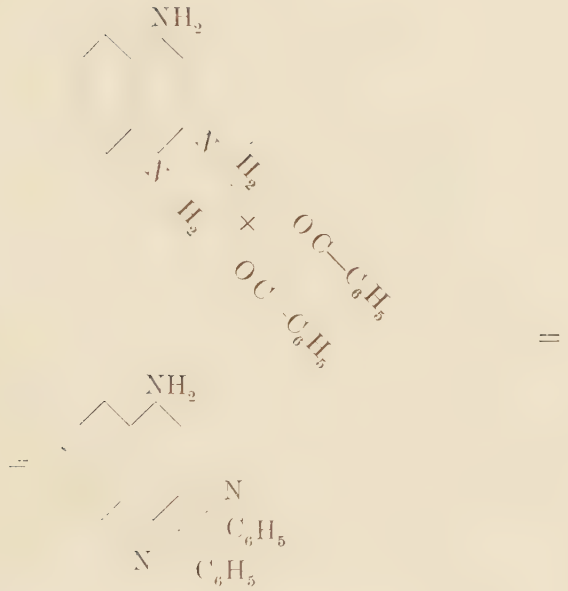
Sehr gute Resultate erhielt ich dagegen durch Kondensation des Triamins resp. seines Zinndoppelsalzes mit Benzil.

## Amidonaphtostilbazin.

Diese Verbindung wurde folgendermassen gewonnen. Es wurden je 10 Teile Triamidonaphtalin (resp. Zinndoppelsalz desselben) mit 7 Teilen Benzil und 8 Teilen $K_2CO_3$ in 450 Teilen Eisessig zusammengebracht. Die Reaktion trat schon in der Kälte ein und ging in der Wärme rasch zu Ende, wobei sich die Lösung orangerot färbte. Es darf nicht über die Wasserbadetemperatur erhitzt werden, und dann auch nur kurze Zeit, sonst nimmt eine Nebenreaktion überhand: die orangerote Farbe des eben gebildeten Eurhodins wird zunächst braun, dann grün und endlich bei Zusatz von Wasser tief blau. Aus der blauen Lösung fällt Salzsäure einen roten Niederschlag aus, der in Alkali mit tief gelber Farbe löslich ist. Die alkoholische Lösung des gebildeten Farbstoffes ist blau und fluoresciert mit roter Farbe.

Die weitere Verfolgung dieses (bloss bei abnormem Verlauf der Reaktion gebildeten) Körpers wurde unterlassen. — Bei normalem Verlauf der Reaktion entsteht eine orangerote Lösung. Aus dieser fällt das gesuchte Eurhodin durch reichlichen Zusatz von kochendem Wasser als gelbes Gerinnsel aus, welches durch längeres Kochen sich zu gut filtrierbaren gelben Flocken zusammenballt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisiert 2—3 Mal aus Xylol um. Man erhält so schöne gelbe Nadeln, die bei 242° C schmelzen.

Die Reaktion verläuft folgendermassen:



Amidonaphtostilbazin.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung der neuen Verbindung.

Analyse:

0,3265 gr. Substanz gaben 0,9958 gr. $CO_2$ und 0,1566 „ $H_2O$

0,2025 „ „ „ 22 ccm. N bei 20°C und 747 mm. Druck.

Für $C_{24}H_{17}N_3$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| C = | 83,00 pCt. | 83,15 pCt. |
| H = | 4,9 „ | 5,32 „ |
| N = | 12,1 „ | 12,26 „ |
| | 100,00 | 100,73. |

In allen seinen Eigenschaften trägt der neue Körper den unverkennbaren Eurhodincharakter an sich und ist seinem ganzen Habitus nach den von Witt beschriebenen analogen Verbindungen ausserordentlich ähnlich. Namentlich ist es die prachtvolle grüne Fluorescenz fast aller seiner Lösungen, besonders die der ätherischen und alkoholischen, die den Körper als ein typisches Eurhodin charakterisiert. Aether nimmt den Körper mit der bekannten gelben Farbe auf. Zwar löst sich das neue Amidoazin etwas leichter, als die Eurhodine der Benzolreihe, doch bleibt auch ihm noch immer die bemerkte Schwerlöslichkeit eigen: so ist er äusserst schwer löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, leichter in Toluol, ziemlich leicht in Xylol. Nur die essigsaure Lösung zeigt keine Fluorescenz.

Ganz besonders äussert sich der Eurhodincharakter des neuen Körpers in der Schwefelsäure-Reaktion, die auch hier so scharf ist, dass schon eine Spur Eurhodin mittelst derselben nachgewiesen werden kann. Befeuchtet man nämlich ein Körnchen der Substanz mit einem Tropfen koncentrierter Schwefelsäure, so löst sich dasselbe mit tiefvioletter Farbe auf; setzt man ein wenig Wasser zu, so wird die Lösung grün und bei weiterem Verdünnen mit Wasser fällt ein violetter Niederschlag aus. Der Körper ist sublimationsfähig und sublimiert in gelben Nadeln. Als wahres Eurhodin ist er auch in hohem Grade elektrisch und zerstiebt beim Zerreiben im Mörser in die Luft.

### Salzsaures Amidonaphtostilbazin.

Zur Darstellung desselben wurde die Base in Eisessig gelöst und zur roten Lösung die berechnete Menge rauchender Salzsäure hinzugesetzt. Aus der Lösung wurde das Salz mit Wasser gefällt und wiederholt aus Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisiert. So wurde ein schönes krystallinisches Pulver erhalten, welches aus purpurrot gefärbten

Nädelchen bestand. Das Salz zersetzte sich beim Kochen in Wasser. In Alkohol ist es unter Dissociation leicht löslich mit der bekannten grünen Fluorescenz.

Die Bestimmung des Chlors in der neuen Substanz wurde in folgender Weise ausgeführt:

Durch Behandlung des Salzes mit alkoholischer Kalilauge und Kochen mit Wasser wurde die Base quantitativ abgeschieden. Alles Chlor befand sich nun im Filtrate in Form von Chlorkalium; daraus wurde es mittelst salpetersaurer Silbers gefällt und in bekannter Weise weiter behandelt.

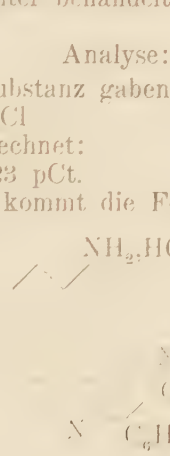
Analyse:

0,66425 gr. Substanz gaben 0,25225 gr. AgCl.

Für $C_{24}H_{18}N_2Cl$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| Cl = | 9.23 pCt. | 9,31 pCt. |

Dem Körper kommt die Formel



zu.

Dem eben beschriebenen salzsauren Salze ist sehr ähnlich das salpetersaure Amidonaphtostilbazin. Durch Lösen der Base in Eisessig, Zusatz von Salpetersäure und Fällen mit kaltem Wasser erhält man purpurrote Flocken des betreffenden Salzes. Dasselbe ist im Gegensatz zum Chlorhydrat löslich in heissem Wasser, also auch beständiger, als letzteres.

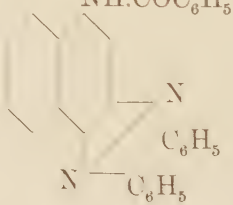
Zur Charakterisierung der freien Amidogruppe in dem neuen Eurhodin, dem Amidonaphtostilbazin, wurden

zunächst das Benzoyl- und Acetylderivat desselben dargestellt und analysiert.

### Benzoylamidonaphtostilbazin.

1 gr. Eurhodin wurde in Sodalösung suspendiert und durch einen Tropftrichter Benzoylchlorid im Ueberschuss hinzugegeben. Es fand eine lebhafte Reaktion unter Entwicklung von Kohlensäure statt. Das Reaktionsprodukt erschien in Form eines rosaroten ölartigen Körpers, der nach längerem Kochen mit verdünnter Sodalösung das überschüssige Benzoylchorid abgab, sich fast entfärbte und zu einer gut filtrierbaren Krystallmasse umgestaltete. Diese wurde mit heissem Wasser gut ausgewaschen und aus Xylol umkrystallisiert. Man erhielt so schöne geblich-weisse Nadeln, die bei 274° bis 275° C schmolzen. Der neue Körper ist fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Toluol, kaltem Xylol, leichter löslich in siedendem Xylol. Durch Schwefelsäure kann die eingetretene Benzoylgruppe wieder abgespalten werden.

Die Ergebnisse der Analyse zeigten, dass hier in die freie Amido- eine Benzoylgruppe eingetreten ist, und somit kam dem Körper die Formel




zu.

Analyse:

0,2075 gr. Substanz gaben 0,625 gr. $CO_2$ und 0,0985 gr. $H_2O$.

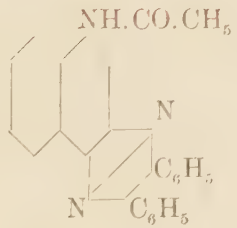
Für $C_{31}H_{21}N_3O$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| C = | 82,48 pCt. | 82,12 pCt. |
| H = | 4,88 „ | 5,23 „ |

## Acetamidonaphtostilbazin.

1 gr. Eurhodin wurde in Eisessig gelöst, zur Lösung Essigsäureanhydrid in geringem Ueberschuss hinzugegeben und am Rückflusskühler 10 Minuten gekocht, bis die orangerote Farbe des essigsauren Eurhodins ganz verschwunden war. Durch Zusatz von kochendem Wasser fiel das neu entstandene Produkt aus. Es wurde abgesaugt, mit heissem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden hellgelbe, wollige Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 240°—241° C zeigten. Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Aether und Alkohol mit sehr schöner violetter Fluorescenz. Durch verdünnte Schwefelsäure lässt sich die Acetylgruppe abspalten unter Bildung des schwefelsauren Salzes der Base, was am Farbenumschlag (aus Rot in Grün) leicht zu erkennen ist.

Die Ueberführung des neuen Körpers durch Schwefelsäure in die ursprüngliche Base und die analytischen Belege bewiesen zur Genüge, dass der Körper die Formel




hat.

### Analyse:

0,271 gr. Substanz gaben 25,2 ccm. N bei 21° C und 758 mm. Druck.

| Für $C_{26}H_{19}N_3O$ | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| N = | 10,27 pCt. | 10,6 pCt. |

## Behandlung mit Aethylnitrit.

Das Amidonaphtostilbazin wurde in alkoholischer Salzsäure gelöst, zur purpurroten Lösung Aethylnitrit[1] im Ueberschuss hinzugefügt und auf dem Wasserbade langsam bis zum Sieden erhitzt. Bei ungefähr 40° C begann sich Stickstoff zu entwickeln, wobei sich ein starker Geruch von Aldehyd bemerkbar machte. Die zunächst entstandene grüne Mischfarbe schlug allmählich in Violett und endlich bleibend in Braunrot um. Am Ende der Reaktion schied sich ein braunroter krystallinischer Niederschlag aus, der auch beim Kochen nicht weiter in Lösung ging. Aus dem Filtrate wurde mittelst Wasser in der Kälte ein hellgelber flockiger Niederschlag gefällt. Alle Versuche, den Körper durch Krystallisation zu reinigen, erwiesen sich als fruchtlos: derselbe ist äusserst leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. Beim Erwärmen in diesen Mitteln schmilzt der Körper zu einer roten Masse zusammen, die nunmehr nicht so leicht wieder in Lösung geht. Wohl aber sublimiert der Körper mit hellgelben Dämpfen, die sich an den kalten Gefässwänden in öligen Tröpfchen niedersetzen.

Diese seine Eigenschaft könnte wohl zur Reinigung dienen; da aber eine Sublimation grössere Mengen Substanz erforderte, musste darauf verzichtet werden, die Konstitution des neu erhaltenen Körpers durch Analyse festzustellen.

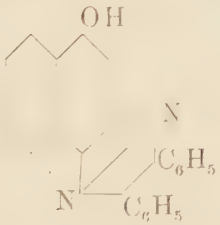
---

[1] Aethylnitrit wurde nach der von Witt B. XIX, 915 beschriebenen Methode bereitet, indem man zu einem Gemisch von etwas mehr als der theoretischen Menge Alkohol mit einer stark verdünnten wässerigen Lösung von Natriumnitrit verdünnte Salzsäure in der Kälte zufliessen liess. Das dabei als Gas entweichende Aethylnitrit wurde durch eine Waschflasche mit Wasser und durch ein längeres Chlorcalciumrohr geleitet und alsdann in der Kälte verdichtet.

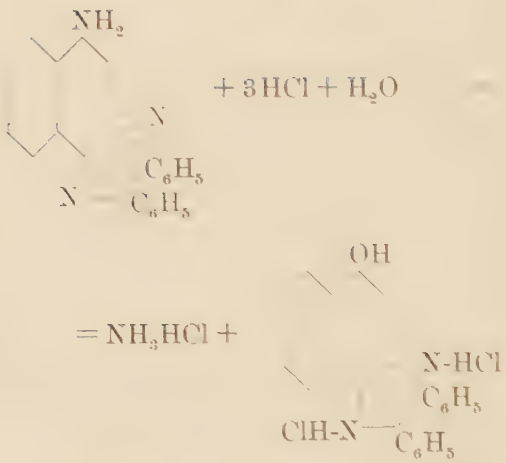
Behandlung des Eurhodins mit Salzsäure.

I. 1 gr. Eurhodin wurde mit mässig verdünnter Salzsäure im Druckrohr eingeschlossen und auf 180° während 3 Stunden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion befand sich im Rohr eine schwarze harzähnliche Masse mit einer hellgelben Flüssigkeit darüber. Das Produkt hat sich nach vielmaligem Umkrystallisieren als das gewünschte Eurhodol erwiesen. Das Resultat war aber wegen grösserer Verluste an Substanz bei der Reinigung keineswegs zufriedenstellend.

II. Viel besser gestaltete sich die Reaktion bei folgenden Verhältnissen: Dasselbe Reaktionsgemisch wurde im Druckrohr auf 185° bis 190° während 2 Stunden erhitzt. Im Rohr befanden sich nach dem Erkalten desselben schöne, sehr lange gelbe Nadeln des neu gebildeten Körpers. Mit Natronlauge übersättigt und erwärmt, entwickelte die hellgelbe klare wässerige Flüssigkeit Ammoniakdämpfe. Den festen im Rohr enthaltenen Körper löste konzentrierte Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe. Aber auch in Natronlauge löste sich derselbe auf und liess dadurch seinen Phenolcharakter erkennen. Aus dieser Lösung fällt Essigsäure die freie neue Base aus, welche offenbar die Formel




hatte. Im Rohre befand sich das salzsaure Salz des neugebildeten Eurhodols, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:



Dieses neue Eurhodol, das Oxynaphtostilbazin, zeichnet sich durch eine noch grössere Leichtlöslichkeit aus, als das Amidonaphtostilbazin im Vergleich mit den fast unlöslichen Prototypen der Benzolreihe. Die neue Verbindung ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Toluol, noch leichter löslich in Xylol. Aether nimmt sie mit hellgelber Farbe auf. Ihre Lösungen fluorescieren sehr schwach violett. Der aus Toluol umkrystallisierte Körper schmolz bei 282° bis 284° C.

Die Analyse eines sorgfältig gereinigten Präparates hat bestätigt, dass die neue Verbindung thatsächlich durch Ersetzung der Amido- durch eine Hydroxylgruppe aus dem Amidonaphtostilbazin entstanden war.

Analyse:

0,1213 gr. Substanz gaben 0,36675 gr. $CO_2$ und 0,05125 „ $H_2O$

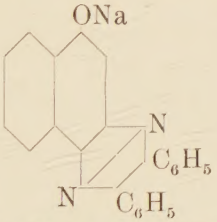
0,1815 „ „ „ 13,6 ccm N bei 17° C. und 764 mm. Druck.

| Für $C_{24}H_{16}N_2O$ | |
|---|---|
| berechnet: | gefunden: |
| C = 82,75 pCt. | 82,45 pCt. |
| H = 4,59 „ | 4,69 „ |
| N = 8,97 „ | 8,77 „ |

Wie beim neuen Eurhodin, so führt auch hier die Existenz einer Reihe von schwefelsauren Salzen des Oxynaphtostilbazins zum Auftreten von einander folgenden Färbungen bei der Lösung des Körpers in Schwefelsäure.

Koncentrierte Schwefelsäure löst mit tiefvioletter Farbe auf. Durch Zusatz von Wasser schlägt dieselbe allmählich durch Rot ins Gelbe um, wobei sich zuletzt ein krystallinischer Niederschlag abscheidet, wahrscheinlich das in Wasser unlösliche einfache Sulfat.

Das Natronsalz des neuen Eurhodols:




erhält man durch Auflösen des letzteren in verdünnter Natronlauge. Die Lösung ist äusserst gelatinös. Bei Zusatz von überschüssigem Natron fällt das Salz in schönen tiefgelben Flocken aus, die in Wasser leicht löslich sind.

Vorliegende Arbeit wurde von Ende April 1893 bis Juni 1894 im Technologischen Laboratorium der kgl. Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Otto N. Witt für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir in liebenswürdigster Weise zu Teil gewordene stete Unterstützung und den zu jeder Zeit bereitwilligst erteilten Rat meinen innigsten Dank auszusprechen.

Zugleich ergreife ich mit Freude die Gelegenheit, dem sehr verehrten Herrn Assistenten Dr. Otto Ernst für sein freundliches Entgegenkommen aufs beste zu danken.